

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-242847  
(43)Date of publication of application : 29.08.2003

(51)Int.Cl. H01B 13/00

(21)Application number : 2002-035303 (71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD  
INTERNATL SUPERCONDUCTIVITY  
TECHNOLOGY CENTER  
(22)Date of filing : 13.02.2002 (72)Inventor : KOBAYASHI SHINICHI  
FUJIGAMI JUN  
KATO TAKESHI  
KANEKO TETSUYUKI

## (54) METHOD OF MANUFACTURING SUPERCONDUCTING WIRE MATERIAL

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of manufacturing a superconducting wire material for improving  $J_c$  ( $I_c$ ,  $J_e$ ).

SOLUTION: A material powder having a superconducting phase is filled in a metal pipe. Drawing is applied to the metal pipe to form a clad wire. A plurality of clad wires are bound and inserted into the metal pipe again so as to be arranged in a polygonal shape, and drawing is applied thereto to form multiple cores. Rolling is applied to the multiple cores to form a tape wire material with a number of superconducting filaments existing in a metal sheath. During applying rolling to the multiple cores, a rolling direction is the diagonal or opposite side direction of the clad wires arranged in the polygonal shape.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-242847

(P2003-242847A)

(43)公開日 平成15年8月29日 (2003.8.29)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 01 B 13/00

識別記号  
5 6 5

F I  
H 01 B 13/00

テ-マニ-<sup>7</sup> (参考)  
5 6 5 D 5 G 3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2002-35303(P2002-35303)

(22)出願日 平成14年2月13日 (2002.2.13)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願 (平成13年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「超電導応用基盤技術研究開発のうち高機能超電導材料技術研究開発」委託研究、産業活力再生特別指置法第30条の適用をうけるもの)

(71)出願人 000002130  
住友電気工業株式会社  
大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号  
(71)出願人 391004481  
財団法人国際超電導産業技術研究センター  
東京都港区新橋5丁目34番3号 栄進開発  
ビル6階  
(72)発明者 小林 慎一  
大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電  
気工業株式会社大阪製作所内  
(74)代理人 100100147  
弁理士 山野 宏 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 超電導線材の製造方法

(57)【要約】

【課題】  $J_c$  ( $I_c$ ,  $J_e$ ) を向上させることができる超電導線材の製造方法を提供することにある。

【解決手段】 超電導相の原料粉末を金属パイプに充填する。この金属パイプを伸線加工してクラッド線とする。複数のクラッド線を束ねて再度金属パイプ内に多角形に配置されるよう挿入し、伸線加工して多芯線とする。この多芯線を圧延加工して、金属シース中に多数の超電導フィラメントが含まれるテープ線材とする。多芯線の圧延加工する際、圧延方向を多角形に配置されたクラッド線の対角方向または対辺方向とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】超電導相の原料粉末を金属パイプに充填する工程と、この金属パイプを伸線加工してクラッド線とする工程と、複数のクラッド線を束ねて再度金属パイプ内に多角形に配置されるよう挿入し、伸線加工して多芯線とする工程と、この多芯線を圧延加工して、金属シース中に多数の超電導フィラメントが含まれるテープ線材とする工程とを具え：

前記多芯線の圧延加工において、圧延方向を多角形に配置されたクラッド線の対角方向とすることを特徴とする超電導線材の製造方法。

【請求項2】前記圧延方向を多角形に配置されたクラッド線の対辺方向に置換することを特徴とする請求項1に記載の超電導線材の製造方法。

【請求項3】前記多角形に配置された複数のクラッド線のうち、頂点に位置するクラッド線を、超電導相を含まないフィラー線に置換することを特徴とする請求項1または2に記載の超電導線材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、超電導線材の製造方法と、超電導線材の構造に関するものである。特に、臨界電流密度 ( $J_c$ ) を向上できる超電導線材の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】バイダーインチューブ法によりBi2223相などの酸化物超電導体を長尺のテープ線材に形成する技術が知られている。この方法は、まず超電導相の原料粉末を金属パイプに充填する。次に、この金属パイプを伸線加工してクラッド線とする。複数のクラッド線を束ねて再度金属パイプに挿入し、伸線加工して多芯線とする。この多芯線を圧延加工して、金属シース中に多数の超電導フィラメントが含まれるテープ線材とする。テープ線材に一次熱処理を施して目的の超電導相を生成させる。続いて、このテープ線材を再度圧延してから二次熱処理を施して、超電導相の結晶粒同士を接合させる。これら2回の塑性加工と熱処理は、1回しか行わない場合もある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の超電導線材では、超電導コイルやケーブルなどの用途に適用する場合は、さらに高い $J_c$  ( $I_c$ : 臨界電流、 $J_e$ : 実効臨界電流密度) が求められており、数%でも $J_c$ を向上することが重要かつ困難な課題であった。

【0004】高温超電導線材は、酸化物セラミックスであるため、その $J_c$ は原料粉末、フィラメント配置、加工プロセス、圧延条件、熱処理条件など、全ての製造条件

の影響を受ける。そのため、さらに高い $J_c$ を実現するには、これらの各製造条件を最適化する必要がある。

【0005】これらの製造条件のうち、多芯線の圧延条件について言えば、従来は、特に圧延方向を規定することがなかった。そのため、Bi2223相の結晶粒の配向性も揃っておらず、 $J_c$ 向上の障害要因となっていた。

【0006】従って、本発明の主目的は、 $J_c$  ( $I_c$ ,  $J_e$ ) を向上させることができる超電導線材の製造方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、多芯線を圧延してテープ線材にする際の圧延方向を規定することで上記の目的を達成する。

【0008】すなわち、本発明超電導線材の製造方法は、超電導相の原料粉末を金属パイプに充填する工程と、この金属パイプを伸線加工してクラッド線とする工程と、複数のクラッド線を束ねて再度金属パイプ内に多角形に配置されるよう挿入し、伸線加工して多芯線とする工程と、この多芯線を圧延加工して、金属シース中に多数の超電導フィラメントが含まれるテープ線材とする工程とを具え、前記多芯線の圧延加工において、圧延方向を多角形に配置されたクラッド線の対辺方向または対角方向とすることを特徴とする。

【0009】従来、多芯線を圧延する場合、圧延方向は特に規定していなかった。そのため、テープ線材中の超電導フィラメントは結晶の配向が揃わず、 $J_c$ 向上の妨げとなっていた。本発明製造方法によれば、複数のクラッド線で構成される多角形の対角方向または対辺方向に圧延を行うことで結晶の配向を揃え、 $J_c$ の向上を実現することができる。

【0010】対角方向に圧延した場合、超電導フィラメントはテープ線材の厚さ方向に整列して並ぶ。その結果、テープ線材の幅方向中央部に最も多数のフィラメントが積層され、両端部にフィラメントの積層数が少なくなる配列となる。中でも、中央部のフィラメントが最も大きく圧縮されているため、中央部の特性が良いテープ線材を得ることができる。

【0011】一方、対辺方向に圧延した場合、超電導フィラメントはテープ線材の厚さ方向に交互に整列して並ぶ。その結果、テープ線材の幅方向の大半にわたってほぼ均等にフィラメントが配列されて、 $J_c$ 特性に優れたテープ線材を得ることができる。特に、対辺方向への圧延は、圧縮が行いやすく、より小さい力で圧延を行うことができる。

【0012】また、前記多角形に配置された複数のクラッド線のうち、頂点に位置するクラッド線を、超電導相を含まないフィラー線に置換することが好ましい。フィラー線としては、クラッド線よりも圧縮変形しやすい材料で構成されたものが好ましい。一般的には、金属線が利用できる。より具体的には、Ag線またはAg合金線など

が挙げられる。その他、Cu、Fe、Ni、Cr、Ti、Mo、W、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Osより選択される金属線またはこれらの金属をベースとする合金線の利用も考えられる。

【0013】このフィラー線の存在により、多角形に配置したクラッド線の対辺方向および対角方向を容易に目視にて確認することができる。多芯線を形成する場合、複数のクラッド線を多角形に配置して金属パイプに挿入する。しかし、その後の伸線により、いずれのクラッド線もほぼ円形に配置されるため、多角形に配置されたクラッド線のうち頂点に位置するクラッド線とそれ以外のクラッド線とを区別することが困難なことがある。そのため、多角形の頂点に位置するクラッド線を、超電導相を含まないフィラー線として容易に頂点の位置がわかり、対辺方向および対角方向を識別することができる。

【0014】また、フィラー線を用いることで、圧延時、多角形に配置したクラッド線の対角方向、対辺方向を意識することなく圧延しても、ほぼ対角方向から圧延することができる。これは、フィラー線がクラッド線よりも変形し易いため、多芯線をどのような方向から圧延しても、まず多角形の対角線のうち、最も圧縮方向軸に沿った対角線上に位置する一対のフィラー線から圧縮されることになり、その結果、多芯線は回転するなどして、ほぼ対角方向から圧延されることになると考えられる。ただし、圧延方向を意識しなくとも、偶然対辺方向に圧延した場合は、最初に対角位置のフィラー線から圧縮されるわけではなく、対辺方向に圧縮が行われると考えられる。

【0015】以下、本発明をより詳しく説明する。

(製造工程)通常、超電導線材の製造工程は、「原料粉末の調整→原料粉末の金属パイプへの充填→塑性加工→熱処理」により行われる。より詳しくは、「塑性加工」に「クラッド線の作製→多芯線の作製→テープ線材の加工」が含まれる。さらに、塑性加工と熱処理が各々2回行われる場合もある。例えば、上記の「塑性加工→熱処理」の代わりに「一次塑性加工→一次熱処理→二次塑性加工→二次熱処理」を行ってテープ状の超電導線材を得る。

【0016】(原料粉末と金属パイプ)原料粉末には、最終的に77K以上の臨界温度を持ちうる超電導相が得られるように配合した粉末が好適である。この原料粉末には、複合酸化物を所定の組成比となるように混合した粉末のみならず、その混合粉末を焼結し、これを粉碎した粉末も含まれる。

【0017】例えば、最終的にBi2223系超電導線材を得る場合、出発原料にはBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PbO、SrCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、CuOを用いる。これら粉末を700~870°C、10~40時間、大気雰囲気又は減圧雰囲気下にて少なくとも1回焼結する。このような焼結により、Bi2223相よりもBi2212相が主体となった原料粉末を得ることができる。

【0018】具体的な組成比は、Bi、Pb、Sr、Ca、Cuでa:b:c:d:e=1.7~2.8:1.7~2.5:1.7~2.8:3を満たすものが好ましい。中でもBiまたはBi+Pb:Sr:Ca:Cu=2:2:2:3を中心とする組成が好適である。特に、Biは1.8付近、Pbは0.3~0.4、Srは1.9付近、Caは2.0付近、Cuは3.0付近が望ましい。

【0019】金属パイプに充填する粉末は、最大粒径が3.0μm以下であり、平均粒径が2.5μm以下であることが好ましい。このような微粉末を用いることで、高温超電導相を生成しやすくなる。

【0020】金属パイプの材料としては、Ag、Cu、Fe、Ni、Cr、Ti、Mo、W、Pt、Pd、Rh、Ir、Mn、Mg、Ru、Osより選択される金属またはこれらの金属をベースとする合金が好ましい。特に、酸化物超電導体との反応性や加工性からAgまたはAg合金が好ましい。

【0021】(塑性加工)塑性加工には、種々の減面加工が含まれ、その具体例としては、伸線加工、圧延加工、プレス加工、スウェージなどが挙げられる。

【0022】塑性加工を一度しか行わない場合、塑性加工の具体的な内容としては、①原料粉末を充填した金属パイプを減面加工してクラッド線を作製すること、②クラッド線を束ねて多角形に配列するように金属パイプに挿入し、これを減面加工して多芯線を製造すること、③多芯線をテープ線材に加工することが含まれる。多芯線からテープ線材に加工するのは、最終的に形成される超電導線体の結晶の向きを揃えるためである。一般に、酸化物系の超電導線体は結晶の方向により流すことができる電流密度に大きな違いがあり、結晶方向を揃えることにより大きな電流密度を得ることができる。多芯線を製造する場合、複数のクラッド線により形成される多角形は頂点の数が偶数の多角形が好ましい。好ましい具体例としては六角形が挙げられる。

【0023】塑性加工を2度行う場合、一次塑性加工には前述したクラッド線の作製、多芯線の作製、テープ線材の加工が含まれる。一次塑性加工における減面率は20%以上95%未満、より好ましくは40%以上80%以下であることが望ましい。二次塑性加工では、テープ線材をさらに再圧延することが挙げられる。この再圧延加工は、一次熱処理による反応で形成された空隙を押し潰し、後に行う二次熱処理で超電導体の結晶同士を強固に結合させるために行われる。二次塑性加工における減面率は5%以上が好ましく、さらに好ましくは10%以上20%以下程度である。

【0024】(熱処理)熱処理は、代表的には一次熱処理と二次熱処理の2回行われる。一次熱処理は、主としてBi2223相などの超電導相を生成させることを目的として行われる。二次熱処理は、主としてBi2223相などの結晶粒同士を強固に結合させるために行う。

【0025】処理温度は、一次熱処理・二次熱処理共に815°C超860°C以下とすることが好ましい。より好ましく

は830°C～850°C程度である。特に、一次熱処理を840°C以上850°C以下とし、二次熱処理を830°C以上840°C以下とすることが好適である。さらに、二次熱処理を上記温度内の異なる温度で多段階（特に2段階）に行っても良い。

【0026】処理時間は、一次熱処理・二次熱処理共に50時間以上250時間以下とすることが好ましい。特に、二次熱処理を50時間以上とすることが好適である。

【0027】雰囲気は、一次熱処理・二次熱処理共に例えば大気雰囲気にて行えば良い。好ましくは、酸素分圧比は20%から5%、より好ましくは10%から5%がよく、さらに酸素以外の成分は不活性ガス（窒素、アルゴン等）が好ましい。このような気流中で熱処理を施すといい。その際、熱処理雰囲気における水分及びC（炭素）の含有率を低下させることが好ましい。

【0028】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。

（試験例1）「原料粉末の調整→原料粉末の金属パイプへの充填→一次圧延加工→一次熱処理（大気中）→二次圧延加工→二次熱処理（大気中）」の製造工程によりBi 2223テープ線材を製造する。そして、一次圧延加工における圧延方向を変え、得られたテープ線材のIcおよびJeを確認する。

【0029】 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CuO}$ の各粉末を1.81:0.30:1.90:2.01:3.01の割合で混合する。混合粉末を大気中にて700°C×8時間、800°C×10時間、133Pa (1Torr) の減圧雰囲気において760°C×8時間の熱処理を順次行う。各熱処理後にはそれぞれ粉碎を行う。このようにして得られた粉末をさらに845°C×12時間の熱処理して原料粉末を調整する。この原料粉末を外径25mm、内径22mmの銀パイプに充填し、直径2.4mmまで伸線してクラッド線を作製する。クラッド線を61本束ねて六角形となるように配置し、外径25mm、内径22mmの銀パイプに挿入して、これを直径1.5mmにまで伸線して多芯線を得る。61芯のクラッド線は銀パイプに挿入した際、銀パイプに内接する六角形に配列される。この六角形の頂点に位置する6本のクラッド線を銀からなるフィラー線に置き換えた多芯線も同様に製造した。

【0030】多芯線の拡大断面写真を図1、図2に示す。図1は61芯のクラッド線を用いた多芯線の断面写真、図2は55芯のクラッド線と6芯のフィラー線とを用いた多芯線の断面写真である。各断面図において、黒く見えているのが超電導相であり、白く見えているのは銀である。フィラー線を用いた場合、六角形の頂点がどこであるかは一目瞭然である。他の参考例として、85芯のクラッド線を用いた多芯線の断面写真も図3に示す。図3の多芯線では、六角形の頂点に位置するクラッド線がしづく型の断面形状であるのに対し、他のクラッド線はほぼ円形の断面形状であり、頂点の位置を比較的容易に

認識することができる。

【0031】上述した61芯の多芯線を圧延（一次圧延）し、テープ線材に加工する。その際の圧延方向を図4に基づいて説明する。図4は多芯線1の断面を示す模式図で、銀パイプ2内に複数のクラッド線3が六角形に配列されている状態を示している。ここでは六角形の頂点に位置するクラッド線（フィラー線4）を白抜きで示し、他のクラッド線3を黒で示している。図中の矢印が圧延方向である。図4(A)はクラッド線3を束ねて形成した六角形の対角方向に圧延を行う場合を示している。図4(B)はクラッド線3を束ねて形成した六角形の対角方向でも対辺方向でもない方向に圧延を行う場合を示している。図4(C)はクラッド線3を束ねて形成した六角形の対辺方向に圧延を行う場合を示している。

【0032】一次圧延により得られたテープ線材に、大気雰囲気にて840°C～850°C×50時間の一次熱処理を施す。一次熱処理後のテープ線材を幅3.9mm×厚さ0.24mmになるよう再圧延（二次圧延）する。そして、再圧延後のテープ線材に大気雰囲気にて840°C～850°C×50時間～150時間の二次熱処理を施す。

【0033】得られた3種類のテープ状の超電導線材について外部磁場を印加しない状態での77KにおけるIcおよび線材全断面積当たりの実効臨界電流密度Je ( $Je = Ic / (\text{線幅} \times \text{線厚み})$ ) を調べた。その結果を表1に示す。表1の結果から明らかなように、対角方向または対辺方向に圧延したテープ線材は、それ以外の方向に圧延した線材に比べてIc、Jeが向上していることがわかる。

【0034】

【表1】

圧縮方向	Ic (A)	Je ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
対角方向	96	12
対角・対辺以外の方向	80	10
対辺方向	93	11.6

【0035】また、圧延方向の異なる3種類のテープ線材の断面写真を図5に、対角方向に圧延したテープ線材の一部断面模式図を図6(A)に、対辺方向に圧延したテープ線材の一部断面模式図を図6(B)に示す。図5の写真中で白く見えるのが銀であり、黒く見えるのが超電導フィラメントである。

【0036】対角方向に圧延した線材（図5 A、図6 A）は、銀シース5内の中央部に最も多くの超電導フィラメント6が積層され、両端部に向かうに従って超電導フィラメントの積層数が少なくなっている。そして、銀シース5中の超電導フィラメント6は、テープ線材の厚み方向に整列して配置されている。そのため、中央部に超電導特性が優れた部分が集中した線材であると考えられる。

【0037】対角方向でも対辺方向でもない方向に圧延した線材（図5 B）は、超電導フィラメントの形状も不規則であり、同フィラメントの配向にもばらつきが大き

い。

【0038】対辺方向に圧延した線材(図5C、図6B)は、超電導フィラメント6がテープ線材の厚さ方向に交互に整列して並ぶ。つまり、ある層の各超電導フィラメント6の間に次層の超電導フィラメント6が並ぶ。その結果、テープ線材の幅方向の大半にわたってほぼ均等にフィラメント6が配列されて、 $J_c$ 特性に優れたテープ線材を得ることができる。さらに、対辺方向への圧延は、より小さい力で圧延を行うことができる。

【0039】(試験例2) 続いて、六角形の頂点にフィラー線を用いた多芯線を圧延方向を規定することなく圧延を行って、得られたテープ線材の $I_c$ および $J_e$ を確認した。その結果、フィラー線を用いた多芯線は、圧延方向を規定しなくても試験例1において対角方向に圧延を行った線材と同等の $I_c$ および $J_e$ であることが確認された。さらに、このテープ線材の断面における幅方向の硬度分布を測定したところ、中央部が最も硬度が高く、両端部に向かうに従って硬度が低くなることがわかった。これらのことから、六角形の頂点にフィラー線を用いれば、圧延方向に関わらず、ほぼ対角方向への圧延が可能であることがわかる。

#### 【0040】

【発明の効果】以上説明したように、本発明超電導線材の製造方法によれば、複数のクラッド線を多角形に配置した多芯線を圧延する際、この多角形の対角方向または対辺方向に圧延を行うことで、超電導相の結晶の配向が崩ったテープ線材を得ることができる。それにより、超電導線材の $I_c$ 、 $J_c$ 、 $J_e$ を向上させることができる。

【0041】また、前記多角形の頂点に相当するクラッド線を、超電導相を含まないフィラー線に置換すること30で、容易に対角方向・対辺方向を目視確認できる。さら\*

\*に、圧延方向を規定しなくても、実質的に対角方向への圧延を実現することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】61芯のクラッド線を用いた多芯線の断面顕微鏡写真である。

【図2】55芯のクラッド線と6芯のフィラー線とを用いた多芯線の断面顕微鏡写真である。

【図3】85芯のクラッド線を用いた多芯線の断面顕微鏡写真である。

【図4】(A)はクラッド線を束ねて形成した六角形の対角方向に圧延を行う場合を示す説明図、(B)は同六角形の対角方向でも対辺方向でもない方向に圧延を行う場合を示す説明図、(C)は同六角形の対辺方向に圧延を行う場合を示す説明図である。

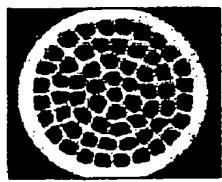
【図5】(A)はクラッド線を束ねて形成した六角形の対角方向に圧延を行ったテープ線材の断面顕微鏡写真、(B)は同六角形の対角方向でも対辺方向でもない方向に圧延を行ったテープ線材の断面顕微鏡写真、(C)は同六角形の対辺方向に圧延を行ったテープ線材の断面顕微鏡写真である。

【図6】(A)は対角方向に圧延したテープ線材の一部断面模式図、(B)は対辺方向に圧延したテープ線材の一部断面模式図である。

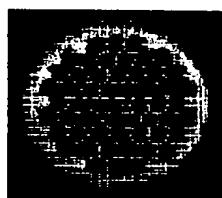
#### 【符号の説明】

- 1 多芯線
- 2 銀パイプ
- 3 クラッド線
- 4 フィラー線
- 5 銀シーズ
- 6 超電導フィラメント

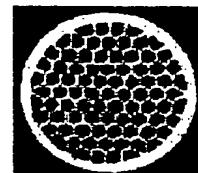
【図1】



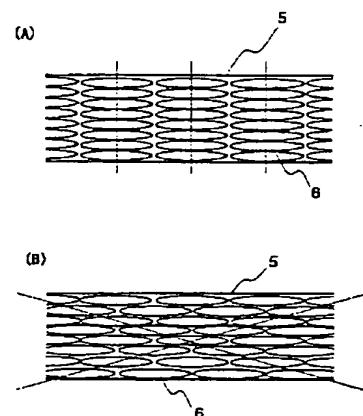
【図2】



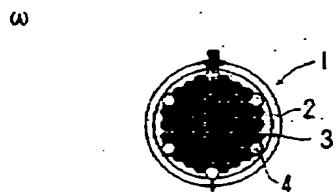
【図3】



【図6】



【図4】

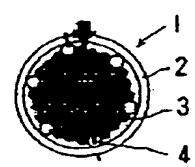


ω

【図5】

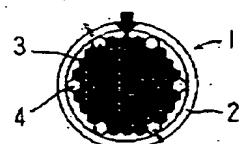


(a)



ω

(b)



ω



## フロントページの続き

(72)発明者 藤上 純  
大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電  
気工業株式会社大阪製作所内  
(72)発明者 加藤 武志  
大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電  
気工業株式会社大阪製作所内

(72)発明者 兼子 哲幸  
大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電  
気工業株式会社大阪製作所内  
F ターム(参考) 5G321 AA01 AA05 AA06 BA01 CA09  
DA03 DB18